

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO
ODDELEK ZA FIZIKO

VIŠJE RAČUNSKE METODE

**5. naloga: Molekularna dinamika, toplotne kopeli in simulacija
neravnovesne termodinamike**

Žiga Šinigoj, 28222025

Ljubljana, marec 2023

1 Izračun

V nalogi nas je zanimal transport toplote v verigi kvartičnih oscilatorjev, pripadajoči Hamiltonijan je

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{N-1} p_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{N-1} q_j^2 + \lambda q_j^4 + \sum_{j=0}^{N-2} \frac{1}{2} (q_{j+1} - q_j)^2, \quad (1)$$

kjer jo p_j momenti in q_j odmiki oscilatorjev. Transport simuliramo lahko z neravnovesnim Nose-Hooverjevim ali Maxwelllovim modelom dveh kopeli s temperaturama kopeli T_L in T_R . Robna (lahko jih je tudi več) oscilatorja sta sklopljena z kopeljo. Ustrezne enačbe Nose-Hooverjevega modela so

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{p_j}{m_j} \quad (2)$$

$$\frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_j} - \delta_{0,j} \zeta_L p_0 - \delta_{N-1,j} \zeta_D p_{N-1} \quad (3)$$

$$\frac{d\zeta_D}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{p_{N-1}^2}{m_{N-1}} - T_D \right) \quad (4)$$

$$\frac{d\zeta_L}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{p_0^2}{m_0} - T_L \right), \quad (5)$$

kjer se indeksa L in D navezujeta na robna oscilatorja, ki se nahajata v kopeli. V splošnem lahko imamo več oscilatorjev v kopeli, vendar sem se omejil na enega. Enačbe je potrebno v takem primeru malo popraviti. Sistem sem reševal s svojo metodo Runge-Kutta 4 v C++. Potrebno je še izračunati odvod Hamiltoniana po odmikih, ta je

$$\frac{\partial H}{\partial q_0} = 2q_0 + 4\lambda q_0^3 - q_1 \quad (6)$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_{N-1}} = 2q_{N-1} + 4\lambda q_{N-1}^3 - q_{N-2} \quad (7)$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_j} = 3q_j + 4\lambda q_j^3 - q_{j+1} - q_{j-1}, \quad j = 1, \dots, N-2. \quad (8)$$

$$(9)$$

Zanimivi količini sta temperatura in toplotni tok, ki ju izračunam kot

$$T_i = \frac{p_i^2}{m_i} \quad (10)$$

$$J_i = -\frac{1}{2} (q_{j+1} - q_{j-1}) p_j. \quad (11)$$

Zanimajo nas predvsem povprečne vrednosti, ki jih dobimo tako, da povprečimo po času

$$\langle X_i \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t X_i(t') dt' \quad (12)$$

kjer sem za povprečenje po času uporabil trapezno formulo kot približek integrala.

Druga metoda je Maxwelllova kopel. Sistem je Hamiltonski, zato bi lahko za časovno propagacijo uporabil tudi split-step formule, ampak sem se odločil tudi tukaj za Runge-Kutta 4. Metoda je podobna kot Nose-Hooverjeva, reševati je potrebno sistem

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{p_j}{m_j} \quad (13)$$

$$\frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad (14)$$

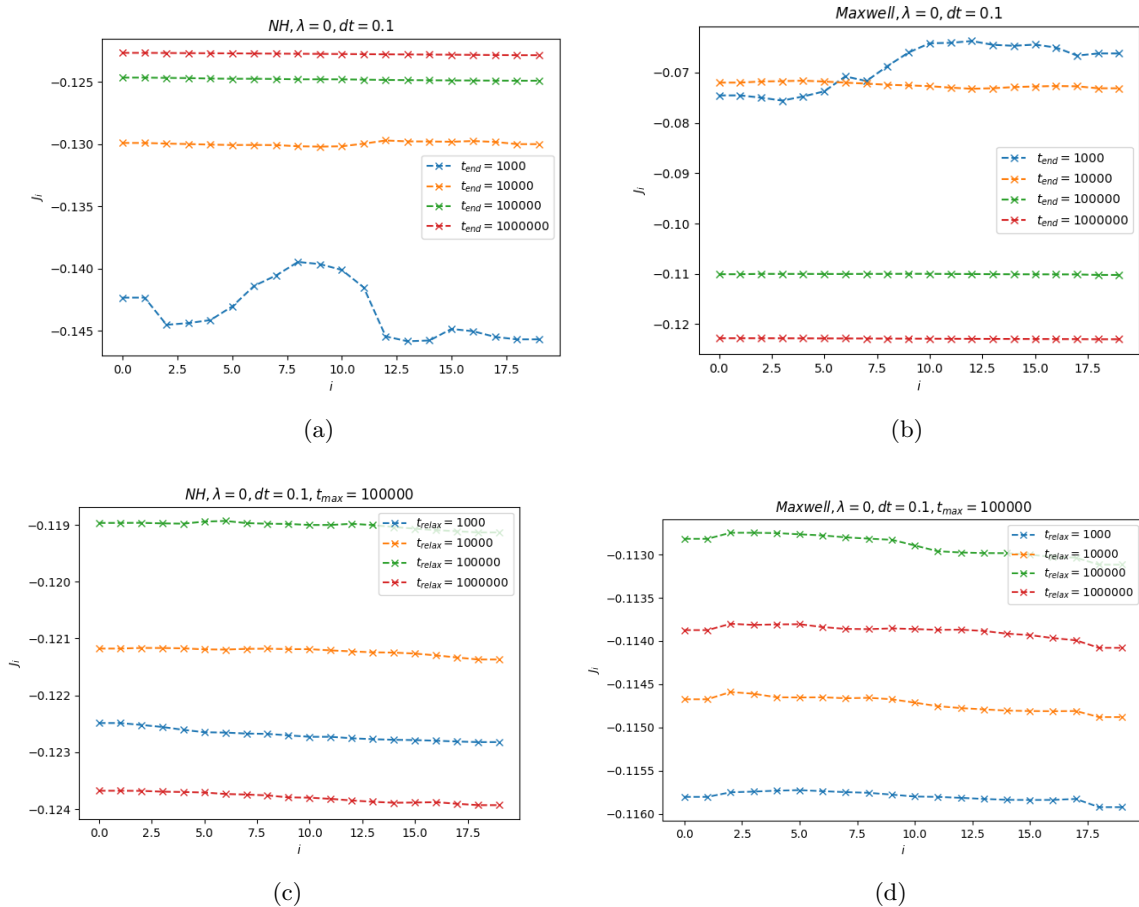
s to razliko, da ob stroboskopskih časih $n\tau$ izžrebamo nova momenta p_0 in p_{N-1} vsakega iz svoje normalne porazdelitve $p_0 \sim \mathcal{N}(0, \sqrt{m_0 T_L})$ in $p_{N-1} \sim \mathcal{N}(0, \sqrt{m_{N-1} T_D})$.

2 Rezultati

Izračune sem naredil v C++, grafe pa v Pythonu. Za reševanje sistema sem uporabil svojo Runge-Kutta 4 metodo. Kot bomo videli v rezultatih, bi bilo mogoče bolje če bi uporabil kakšno vgrajeno metodo višjega reda, predvsem zaradi ohranjanja toplotnega toka oz. energije sistema. So pa spremembe vseeno relativno majhne in mislim, da so rezultati sprejemljivi. Začetni pogoj sem izbral naključno po enakomerni porazdelitvi, nato pa je potrebno pustiti sistem nekaj časa, da se relaksira v neravnovesno stacionarno stanje. V modelu imamo kar nekaj prostih parametrov - τ, dt, t_{relax} (relakcijski čas), $t_{max} = t_{end}$ (čas vzorčenja), λ . Rezultati so zelo odvisni od nekaterih, zato je smiselno najprej poiskati približno optimalne parametre. Da določim parametre si pomagam z dvema pogojema. Toplotni tok J_i pri $\lambda = 0$ ne sme biti odvisen od i in da je temperatura T_i pri $\lambda = 0$ enaka povprečju temperatur rezervoarjev za vsak i . Kratica NH na grafih označuje Nose-Hooverjev model, kratica Maxwell pa Maxwelllovo kopel. Za temperaturi rezervoarjev sem vzel $T_L = 1$ in $T_D = 2$.

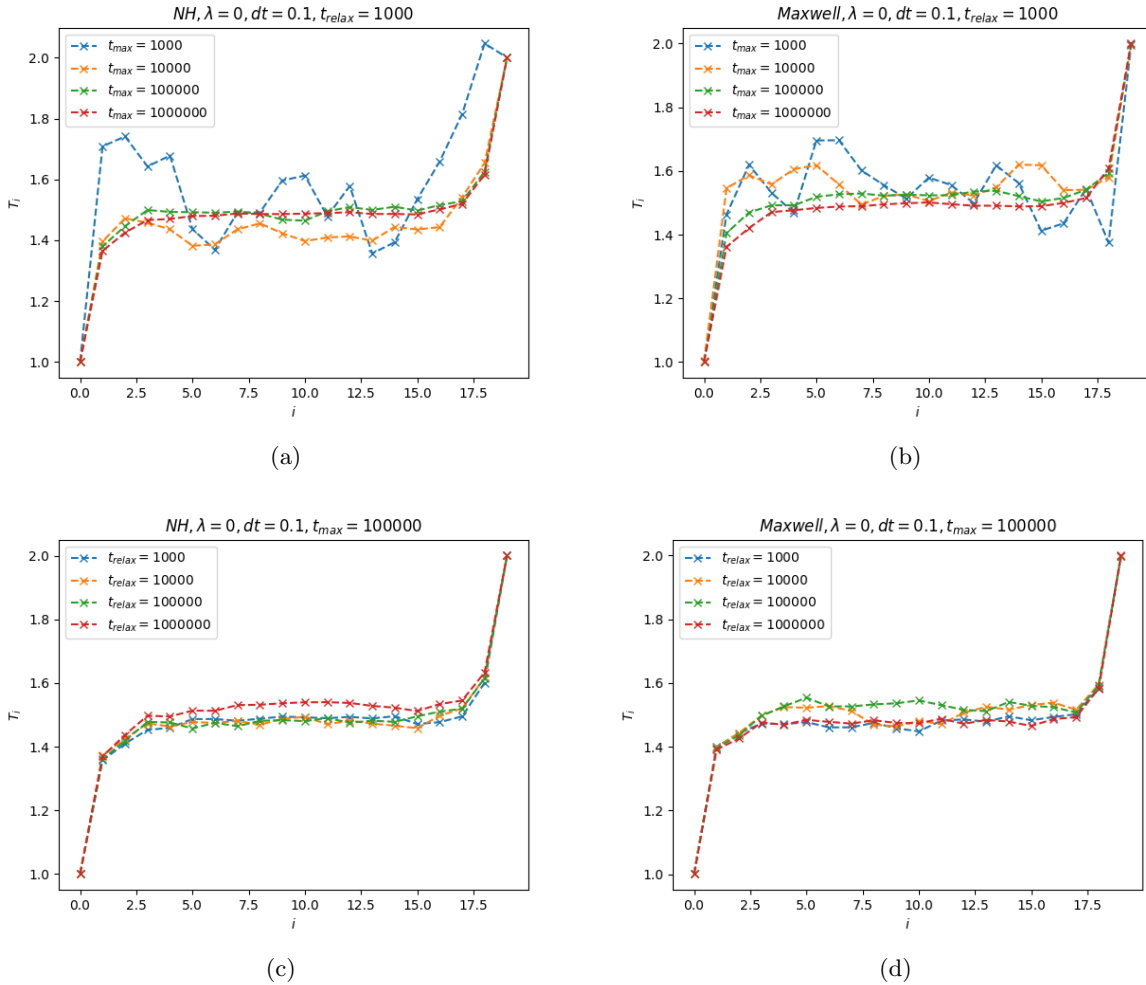
2.1 Parametri modela

Za velikost sistema sem pri iskanju optimalnih parametrov vzel $N = 20$. Parametre sem določil s prostim očesom, glede na rezultate oz. grafe. Seveda bi bilo mogoče bolj natančno določiti optimalne parametre. Lahko bi npr. pogledal odstopanja od povprečne vrednosti temperature za vsak spremenjen parameter in potem poiskal tisti set, ki bi dal najmanjša odstopanja. Vseeno pa mislim, da je za te potrebe dovolj približno oceniti parametre. Pri iskanju parametrov sem najprej pogledal odvisnost od časa vzorčenja in relaksacijskega časa (slika 1). Čas vzorčenja mora biti dovolj dolg, da dobim približno konstanten oz. neodvisen tok od mesta i . Zanimivo je, da se NH model približuje vrednosti pri največjem vzorčenju od spodaj, Maxwellov model pa od zgoraj.



Slika 1: $\tau = 1$. a,b) Toplotni tok v odvisnosti mesta v verigi pri različnih dolžinah časov vzorčenja, $t_{relax} = 1000$. c,d) Toplotni tok v odvisnosti mesta v verigi pri relaksacijskih časih.

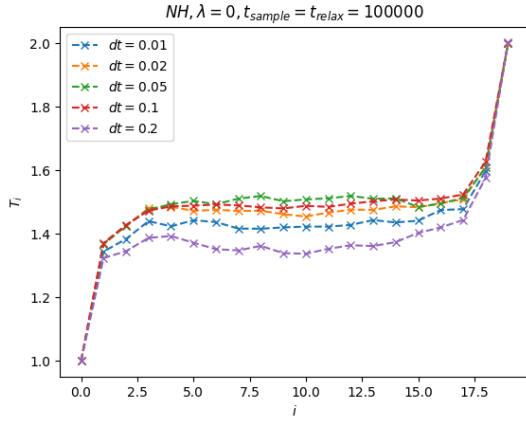
Mogoče sem vzel tudi premajhen čas relaksacije (1000), zato so tako slabi rezultati pri $t_{end} = 1000$. Odvisnost od dolžine relaksacije ni tako velika, če vzamem velik čas vzorčenja. Kljub temu, da tok ni povsem konstanten, se relativno malo spremeni glede na celotno verigo. Enako sem pogledal tudi za temperaturne profile (slika 2). Za čas vzorčenja je dovolj vzeti $t_{max} = 100000$, za relaksacijski čas pa so nekoliko boljši rezultati pri NH, če je $t_{relax} = 10^6$, za Maxwellovo kopel pa je dovolj, če je $t_{relax} = 10^5$.



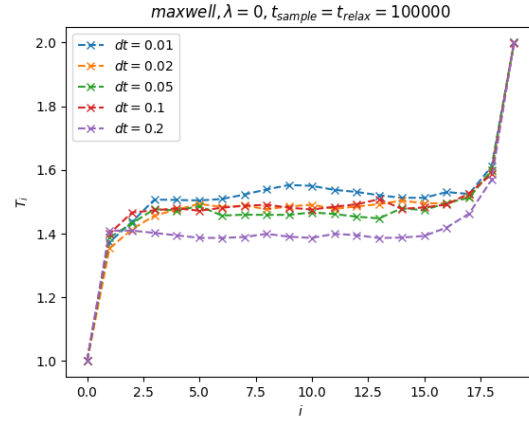
Slika 2: $\tau = 1$ a,b) Temperaturni profil pri različnih dolžinah vzorčnega časa. c,d) Temperaturni profil pri različnih relaksacijskih časih.

Naslednja pomembna odvisnost je dolžina koraka RK4 (slika 3). Zanimivo je, da dobim slabše vrednosti, če vzamem manjši korak $dt = 0.01$ pri NH, kar je mogoče spet posledica RK4 (saj metoda naredi več korakov), mogoče bi kakšna metoda višjega reda dala boljši rezultat. Za korak bom vzel kar $dt = 0.1$ pri obeh metodah. Pomembna odvisnost je tudi v parametru τ (slika 4). Pri obeh modelih sta dobri izbiri $\tau = 0.5, 1$, ampak če pogledam bolj natančno je boljša izbira $\tau = 0.5$, saj gre profil hitreje proti povprečni vrednosti temperatur.

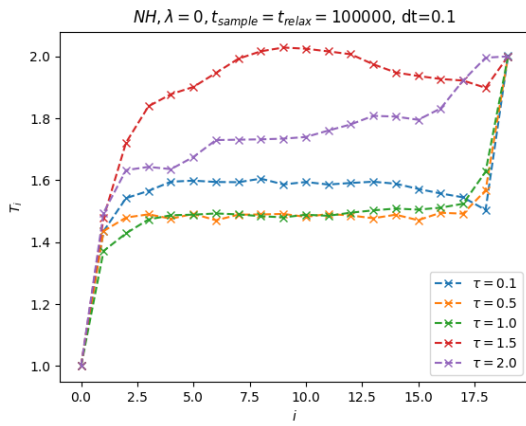
Končna izbira parametrov je tako: $dt = 0.01$, $t_{end} = t_{relax} = 10^5$, $\tau = 0.5$. Parametri bodo enaki za oba modela.



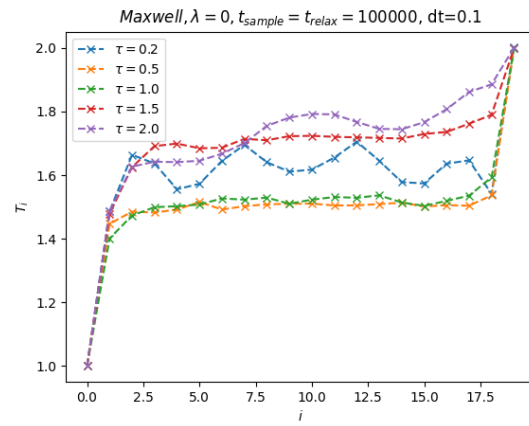
(a)



(b)

Slika 3: $\tau = 1$. Temperaturni profil pri različnih velikostih koraka metode.

(a)



(b)

Slika 4: Temperaturni profil pri različnih vrednostih parametra τ .

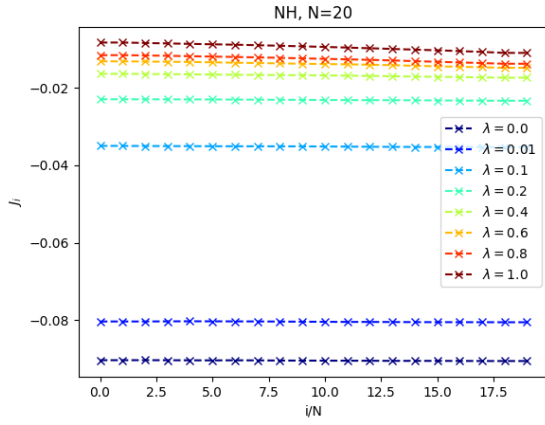
2.2 Nose-Hooverjev model

Zanima nas temperaturni profil in toplotni tok v odvisnosti od λ in velikosti modela-N. Za velike λ bi morale veljati

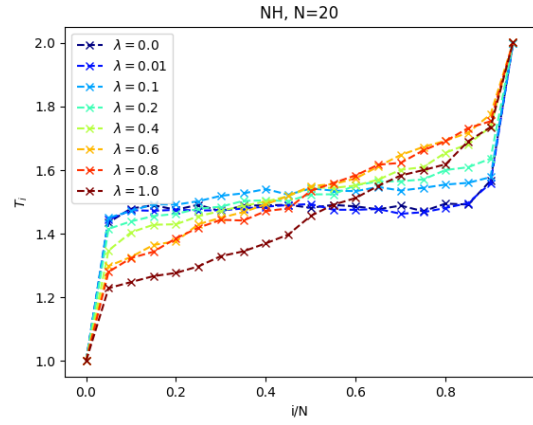
$$\langle J_j \rangle = \kappa, \frac{T_R - T_L}{N} \quad \langle T_j \rangle = T_L + \frac{j-1}{N-1} (T_R - T_L). \quad (15)$$

Najprej si pogledjmo odvisnost od λ pri sistemu velikosti $N = 20$ (slika 5) in $N = 80$ (slika 6). Tok se dobro ohranja za majhne λ , nato pa začne malo padati. Pri majhni velikosti sistema ni tako opazno. Temperaturni profil postaja linearen, vseeno pa bi moral pri tej velikosti sistema vzeti večji λ , da bi dobil začetni naklon 1. Vse skupaj pa je močno odvisno od velikosti sistema. Pri $N = 80$ bi se lahko najbolj približal linearnemu temperaturnemu profilu pri $\lambda \approx 0.5 - 0.7$.

Odvisnosti tokovnega in temperaturnega profila pri fiksnem parametru λ prikazujeta sliki 7 in 8. Krajevna odvisnost toka postaja bolj odvisna z večanjem sistema in parametra λ . Konstanto toplotne prevodnosti lahko dobim iz naklona premic na sliki 9, pomnoženega z (-1). Kot kaže, ima toplotna prevodnost odvisnost od parametra λ . To sledi tudi iz grafov povprečnih tokov (npr. 5a), kjer kaže na neke vrste eksponentno odvisnost, če gledam razmake med krivuljami. Odvisnost konstante toplotne prevodnosti od λ prikazuje slika 15.

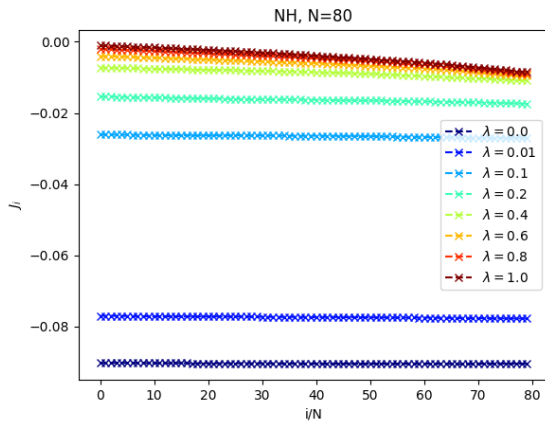


(a)

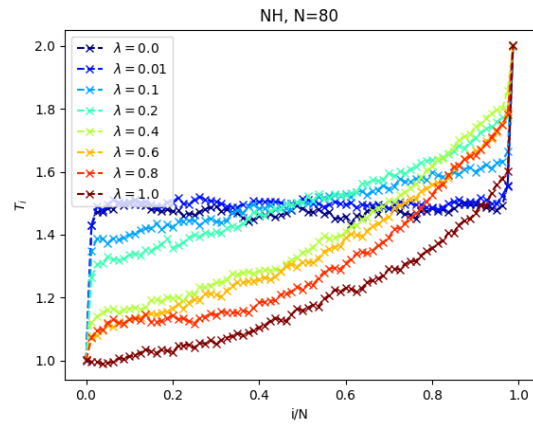


(b)

Slika 5: a) Tokovni profil pri različnih parametrih λ . b) Temperaturni profil pri različnih parametrih λ .

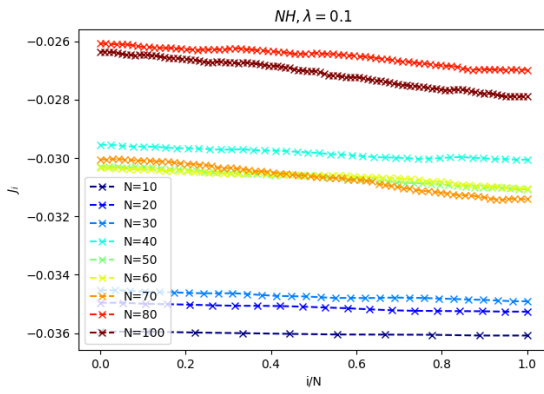


(a)

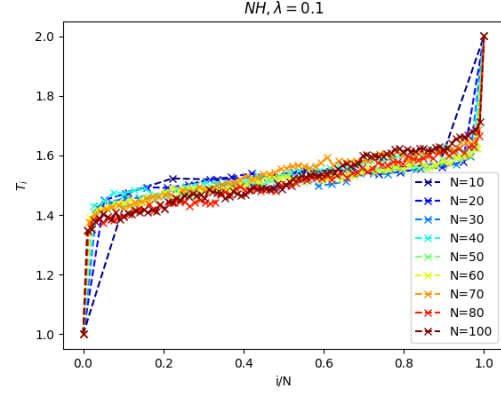


(b)

Slika 6: a) Tokovni profil pri različnih parametrih λ . b) Temperaturni profil pri različnih parametrih λ .

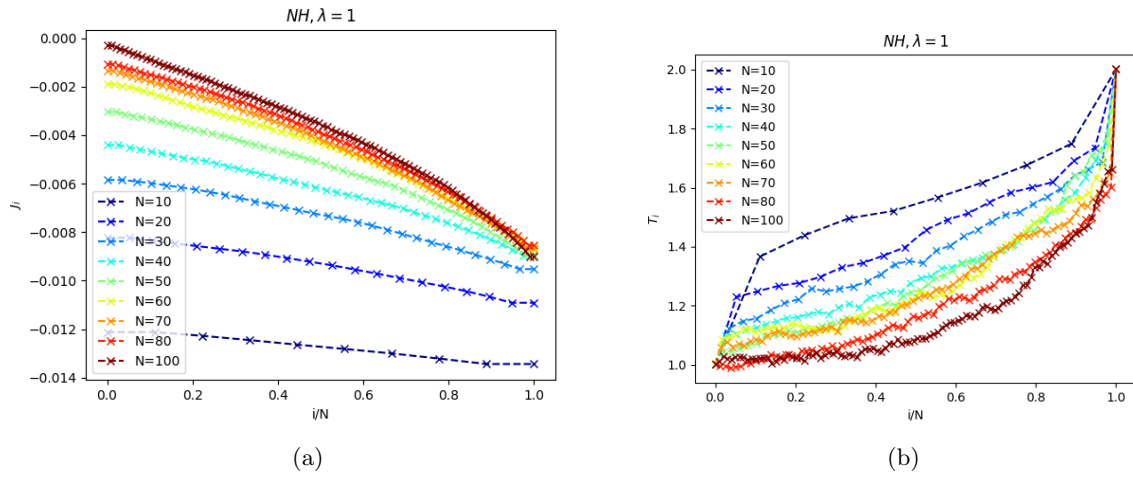


(a)

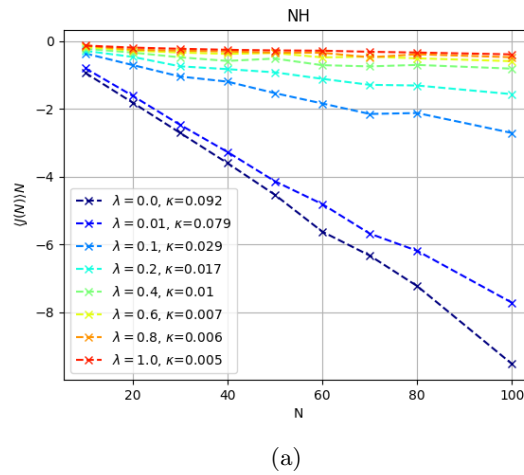


(b)

Slika 7: a) Tokovni profil pri različnih velikostih sistema (N). b) Temperaturni profil pri različnih velikostih sistema (N).



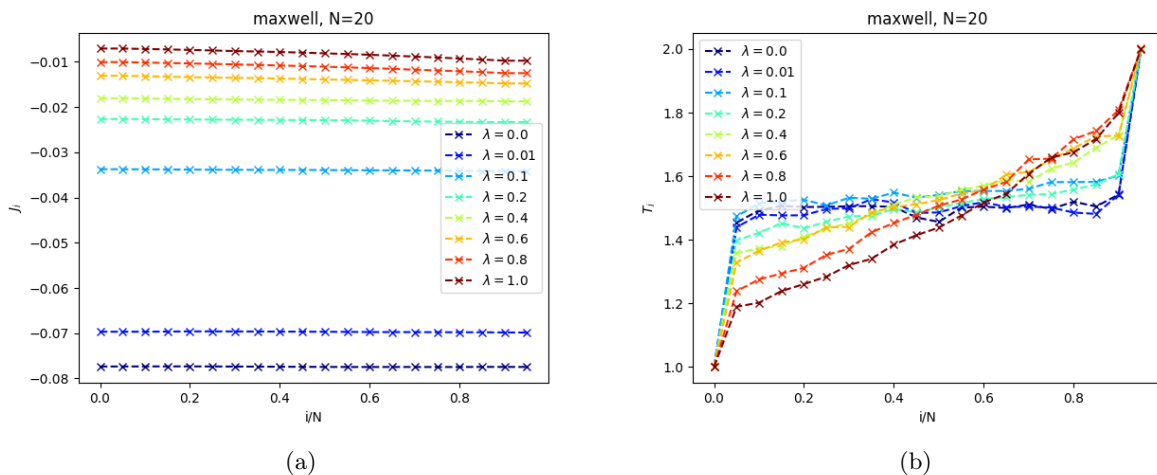
Slika 8: a) Tokovni profil pri različnih velikostih sistema (N). b) Temperaturni profil pri različnih velikostih sistema (N).



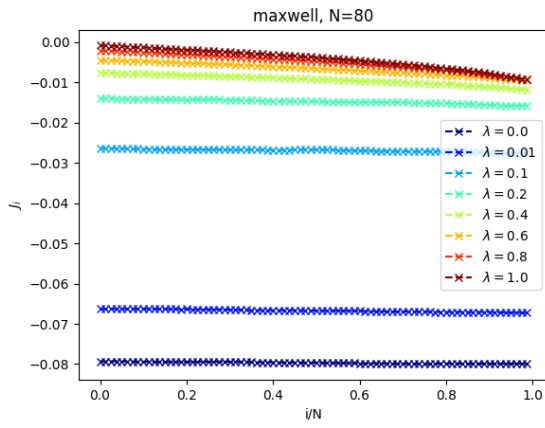
Slika 9: a) Produkt povprečnega toka in velikosti sistema v odvisnosti od velikosti sistema. Naklon premice nam da konstanto toplotne prevodnosti $(-1)\kappa$.

2.3 Maxwellova kopel

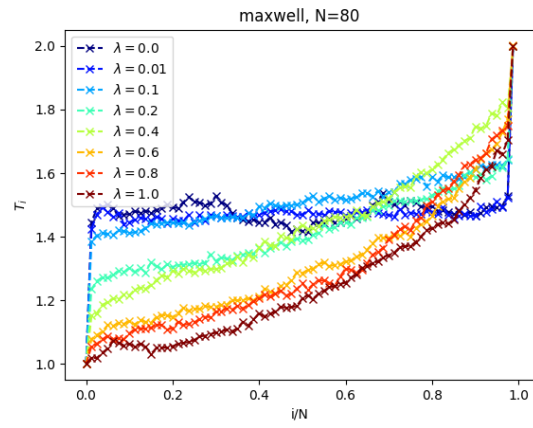
Zelo podobne rezultate dobim tudi pri z Maxwellovo kopeljo, zato ne bom preveč komentiral rezultatov.



Slika 10: a) Tokovni profil pri različnih parametrih λ . b) Temperaturni profil pri različnih parametrih λ .

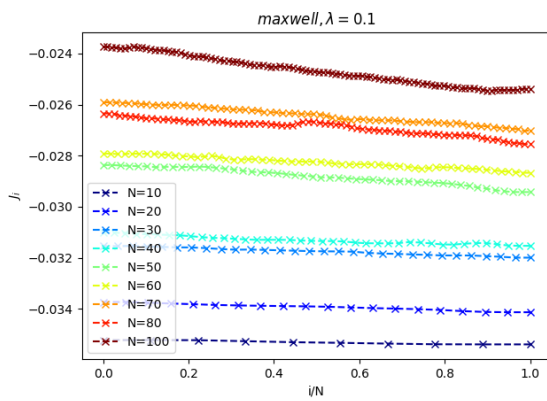


(a)

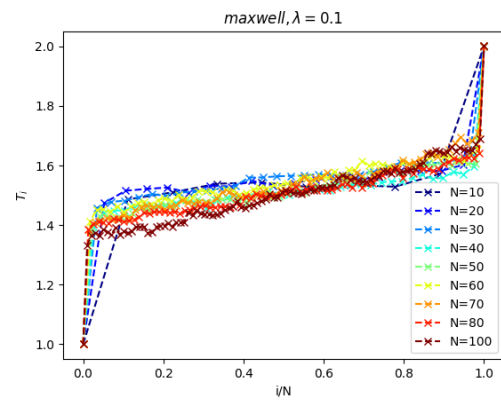


(b)

Slika 11: a) Tokovni profil pri različnih parametrih λ . b) Temperaturni profil pri različnih parametrih λ .

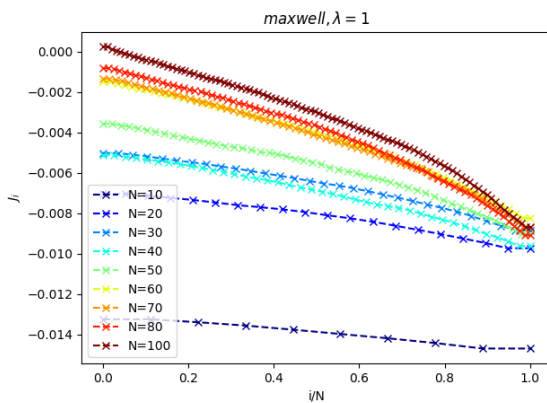


(a)

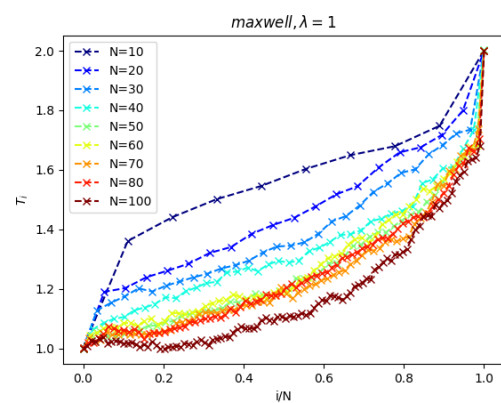


(b)

Slika 12: a) Tokovni profil pri različnih velikostih sistema (N). b) Temperaturni profil pri različnih velikostih sistema (N).

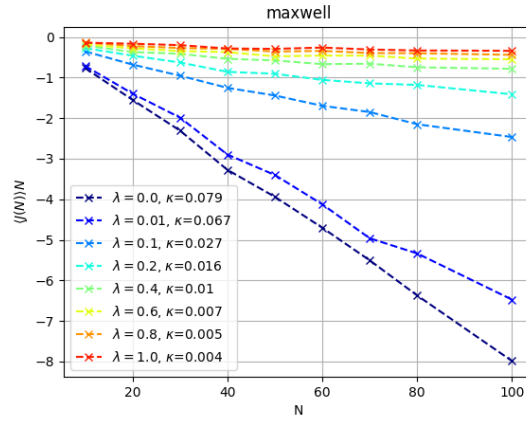


(a)



(b)

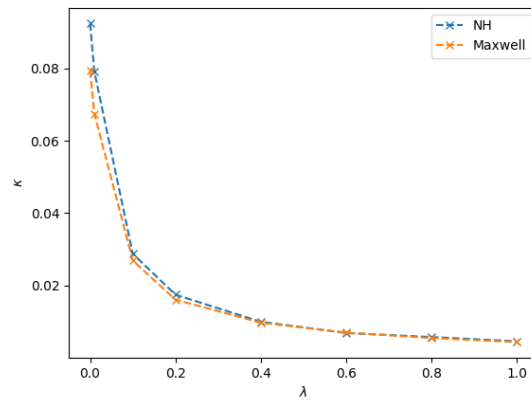
Slika 13: a) Tokovni profil pri različnih velikostih sistema (N). b) Temperaturni profil pri različnih velikostih sistema (N).



(a)

Slika 14: a) Produkt povprečnega toka in velikosti sistema v odvisnosti od velikosti sistema. Naklon premice nam da konstanto toplotne prevodnosti $(-1)\kappa$.

Zanimivo je še pogledati odvisnost konstante toplotne prevodnosti od λ za oba modela (slika 15). Kot sem že omenil sem dobil eksponentno odvisnost. Modela se nekoliko razlikujeta za majhne λ , potem pa se kar dobro ujemata.



(a)

Slika 15: a) Odvisnost konstante toplotne prevodnosti od parametra λ .

3 Zaključek

V nalogi smo spoznali 2 uporabni metodi za simulacijo neravnovesne termodinamike. Nose-Hooverjeva metoda je povsem deterministična, medtem ko je Maxwelllova metoda stohastična. Kljub razlikam sem dobil rezultate, ki so si precej primerljivi in ne morem trditi, da je katera izmed metod boljša.